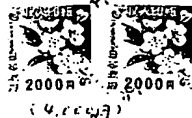


優先権主張
 国名 ドイツ連邦共和国
 出願日 1975年 6月 21日
 出願番号 2527703.6号
 出願人 山崎 隆
 代理人 山崎 隆
 出願番号 2527703.6号



① 日本国特許庁
 公開特許公報

①特開昭 52-3627
 ④公開日 昭52.(1977) 1.12
 ②特願昭 51-71246
 ②出願日 昭51.(1976) 6.18
 審査請求 未請求 (全6頁)
 庁内整理番号
 6561 47

特 許 願 (4)
 昭和51年 6月18日

特許庁長官 片山 石郎 殿

1. 発明の名称 アニオン性染料の濃厚溶液の製造法
2. 発明者
 (住所) ドイツ連邦共和国ベルギンシュグラーブバッハ、
 アムカッターバツハ11
 (氏名) エーリッヒ・クレマー (ほか1名)
3. 特許出願人
 (住所) ドイツ連邦共和国レープエルターゼン(知れず)
 (氏名) バイエル・アクチエンゲゼルシャフト
 (代表者) ヨゼフ・シュトゥツグハウゼン
 (住所) ドイツ連邦共和国
4. 代理人 山崎 隆
 (住所) 東京都港区赤坂1丁目9番15号
 日本自転車会館
 (代表者) 山崎 隆 小川 島 吉
 (住所) 585-2256



方式
 51 071246 審査

⑤日本分類
 23 A1

⑤ Int.Cl.²
 C09B 67/00

明 細 書

1 【発明の名称】

アニオン性染料の濃厚溶液の製造法

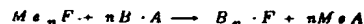
2 【特許請求の範囲】

1. 水溶性有機酸塩中において過剰水の存在下にアニオン性染料及び明色化剤のアルカリ金属又はアンモニウム塩を、親水性を付与する親油性基の塩と反応させ、得られた溶液を沈殿したアルカリ金属又はアンモニウム塩から分離することを特徴とするアニオン性染料及び明色化剤の濃厚溶液の製造法。

2. 親油性基又は親油性基の塩を化学基調製のアルカリ金属又はアンモニウムイオンに基づいて過剰量で用い、反応を20度までの水の存在下で行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 【発明の詳細な説明】

本発明は、反応式



〔上式中、Mはアルカリ金属又はアンモニウムのイオンを示し、

Bはプロトン化された又は4酸化された親油性基を示し、

Aは酸のアニオンを示し、

nは1～4の整数を示し、及び

Fは染料のアニオンを示す〕

に従い、水溶性有機酸塩中において過剰水の存在下に、普通工業的製造法で得られるアニオン性染料及び明色化剤のアルカリ金属又はアンモニウム塩を、親水性を付与する親油性基の塩と反応させ、得られた溶液を反応媒体に不溶な塩・M・Aから分離することを特徴とするアニオン性染料及び明色化剤の安定な濃厚溶液の製造法に関する。

アニオン性染料及び明色化剤の懸液は、取り扱いやすく、簡単に使用でき且つ塵芥を出さないから、製造者及び使用者の双方にとって通常用いられている粉末よりもかなり利点がある。これらの懸液のために、多くの方法で製造された懸液が市場に増加しつつある。しかしながら、従来公知のすべての方法は本発明の欠点がある。

アニオン性染料及び明色化剤はその製造過程において普通アルカリ塩形態の形で、特にナトリウム塩の形で分離されながら、有機懸液及び可溶性化剤の助けを借りてこれらの塩を直接水懸液に又は水と混和する有機懸液の懸液懸液にすることが知られてきた。その他の方法は例えば独逸公開特許第 2,885,512 号から公知である。しかしながら、染料及び明色化剤は普通比較的少量の試料塩、例えば塩化ナトリウムを必然含有しており、且つ染料及び明色化剤のナトリウム塩は溶解性が低

特開昭52-3627 (2)
すばるため、上述の方法によると特別な場合しか貯蔵に安定な懸液懸液が得られない。

それ故に、例えば染料から先ず陽イオンを除き、次いで懸液懸液を製造するという方法が採用された。これは一般に染料のナトリウム塩を有機の染料塩に転化し、この部を分離し、次いでこれを再び塩に転化することによつて行なわれる。この場合、最終的な懸液懸液に対して用いる媒体中に非常に良好に溶解する塩を必要とすることが好ましい。この方法は時間がかかり、またアルカリ金属イオンを含まない染料塩が製造できない多くの場合に失敗である。

この方法は例えば独逸公開特許第 1,719,896 号に記載されている。この文献にも実施例はあるが、これによると染料のナトリウム塩を出発原料として用いて無機塩を実質的に除去する。しかしながら染料から無機塩をいかに除去するかは記

載されていない。

独逸公開特許第 2,209,478 号によれば、アゾ染料の懸液最終の懸液懸液の成分として意図する懸液又は懸液混合物中でジアゾ化及びカップリング反応を行なう方法が開示されている。発明者はこの方法が上述の問題に対する優れた解決策であると述べている。しかしながらこの方法は非常に数少ない染料にしか使用できないという決定的な欠点を有している。その理由はジアゾ化及びカップリング反応がしばしば用いる懸液中で進行しないか、又は満足に進行しないからである。

アニオン性の可溶性明色化剤の安定な懸液懸液製造物の製造法は独逸特許公開第 2,115,877 号に記載されている。この方法では、染料のナトリウム塩を殆んど溶解しない塩、例えばカルシウム、バリウム、マンネシウム又は亜鉛塩に変え、これを分離し且つ染料に存在する酸基を中和する

のに少くとも十分な量のアンモニア水溶液中又は有機懸液中に懸濁させ、この懸液懸液に殆んど溶解性のない染料塩を製造するために用いるカチオンと殆んど溶解性のない塩を形成する無機物を添加し、又は殆んど溶解性のない塩を水もしくは水及び水と混和する有機懸液の混合物に懸濁させ、アンモニアもしくは有機懸液及び染料を沈殿させるために用いるカチオンと殆んど溶解性のない塩を形成する有機懸液の塩を、カチオン性成分が染料中に存在する塩と少くとも当量となるような量で添加し、沈殿した無機物を濾過によつて得られる懸液染料懸液から分離する。

この方法によれば、染料及び明色化剤の懸液懸液を製造することができるが、この方法は時間がかかり、場合によつては染料がカルシウム、マグネシウム、バリウムもしくは亜鉛又は他の対応する金属と殆んど溶解性のない塩を

生成しないから、有効に利用できず又は不完全の程度までしか成功裡に利用できない。更に多くの染料及び明色化剤、中でもいくつかのアニオン性染料をもつものの場合、塩基を添加したとき殆んど溶解性のない染料又は明色化剤の混濁物が生成する。濃厚溶液を製造する場合、添加する炭酸塩、硫酸、硝酸又は対応するアニオンと不溶解の無機塩を生成するカチオンのみが沈殿する。残存アルカリ塩又はアンモニウムイオンは溶液中に残り、貯蔵安定性に影響し又はある程度以上の溶液を作るのを不可能にする。

更に沈殿及び沈殿の操作中に染料又は明色化剤の一部が失われる。この損失量は溶液度に依存する。

本発明の方法は、この方法に比べて幾くことによりかなり簡単な方法で及び染料又は明色化剤の損失が少なく得しの高濃度の溶液を与える。

清水管のために無機塩の沈殿が不完全である場合、通常用いられる有機溶媒は水よりもかなり高沸点をもっているため過剰の水を混合物から除去することができる。

本発明の方法で製造されるアニオン性染料及び明色化剤の濃厚溶液は、多くの場合その貯蔵安定性を減少させずに適量の水で希釈することができる。この方法では液体染料製剤中の有機溶媒の含有量を減低することが経済的に可能である。

使用しうる染料は、モノアゾ、ジアゾ及びポリアゾ、アンスラキノン、フラロシアニン、ニトロ、トリフェニルメタン、キノフタロン、キサンテン又はアシン系のもの、並びにスチルベン系の明色化剤及び炭素 1:1-4、1:1-ニッケル、1:1-クロム、1:2-クロム又は 1:2-コバルト錯体染料である。

炭素錯体染料はそれ自体アニオン性染料である；

特開第52-3627 (3)

一般に本方法は有機溶媒中においてアニオン性染料又は明色化剤のアルカリ塩もしくはアンモニウム塩を少くとも当量の酸及び研索塩基と適宜加熱しながら溶解することによつて行なわれる。いくつかの場合では、アルカリ金属又はアンモニウムイオンの化学置換基に基づいて過剰量の酸素塩又は硫酸塩等の塩を用いることが有利である。反応混合物を希釈し、沈殿した塩加部の塩を分別する。有機溶媒は20度までの水を含有しうる。

本発明による方法は既成染料を用いることだけで製造されるものでない。多くの場合製造工程から得られる如き染料ペーストもしくは明色化剤ペースト又は水性プレスクエーが用いられる。更に存在してもよいアルカリ金属塩の数は、アルカリ置換基を定置した後少くとも化学量論的に当量の親水性を与える硫酸塩及び酸を添加する場合、濃厚溶液の粘度に依りて調整されたい。

他の部類に可能なアニオン性染料はカルボン酸系及び好ましくはスルホン酸系である。

本方法による方法に相当する有機溶媒の例は、ポリオール例えばグリコール及びポリグリコール、そのモノアルキルエーテル又はジアルキルエーテル、低級脂肪酸のアミド並びにラクタム及び上述の溶媒の混合物である。言及しうる例は次の通りである：エチレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル及びエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル及びジエチレングリコールモノブチルエーテル並びに対応するジアルキルエーテル、酸アミド例えばホルムアミド及びジメチルホルムアミド、ピロリドン及びN-メチルピロリドン。溶媒混合物の組み合わせ物、

例えば尿素又はカプロラクタムを用いてもよい。

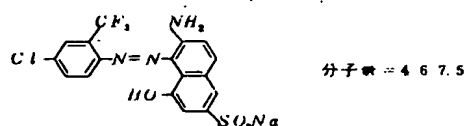
適当な染料染料、ヒドロキシアールギルアミン、及びポリヒドロキシアールギルアミン、ポリヒドロキシアールギルアミン及びポリアルコキシアールギルアミン、例えばエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリス-〔2-(2-ヒドロキシ-エトキシ)-エチル〕-アミン、2-アミノ-2-ヒドロキシ-メチル-プロパン-1,3-ジオール、*N*-メチル-ジエタノールアミン、*N*-エチル-*N*-メトキシエチルアミン、モルフォリン、*N*-(2-ヒドロキシエチル)-モルフォリン及びこれらの塩基の混合物である。

適当な酸は、例えば塩酸、硫酸、硝酸、ベンゼンスルホン酸及び塩基ベンゼンスルホン酸、ベンゼン-1,3-ジスルホン酸、ナフタレン-1-スルホン酸及びナフタレン-2-スルホン酸、ナ

取した硫酸ナトリウムの除去によつて濃縮した後、染料含量約29% (*Na*に基づく)の溶液約460gを得た。

実施例 2

含水率約43%の染料



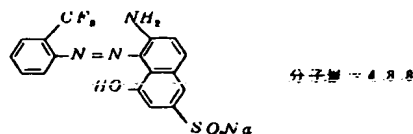
のペースト820gをジエチレングリコールモノメチルエーテル1885g及びトリス-〔2-(2-ヒドロキシエトキシ)-エチル〕-アミン520g中に溶解させた。塩基の2水和物100gを加えた後、水を除去しながら混合物を180℃でゆつくりと加熱した。室温まで冷却した後、沈殿した塩を除去することにより混合物を濃縮した。染料含量約17% (*Na*に基づく)

特開昭52-3627 (4)

フタレン-1,4-ジスルホン酸、ナフタレン-1,5-ジスルホン酸、ナフタレン-1,6-ジスルホン酸、ナフタレン-2,6-ジスルホン酸、ナフタレン-2,7-ジスルホン酸、萘酚、グルタル酸及びコハク酸である。好適な酸は塩酸、硝酸及び硫酸である。

実施例 1

含水率約81%の染料

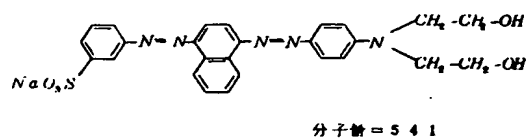


の得たペースト200gを80℃で1時間トリス〔2-(2-ヒドロキシエトキシ)-エチルアミン100g、グリコール178g及び硝酸18g (65% HNO_3 , 1.02g) 中で溶解した。この混合物を冷却し、更に12時間攪拌した。沈

の染料約2740gを得た。

実施例 8

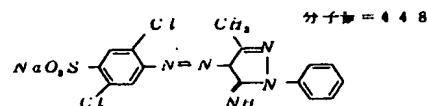
含水率約44%の染料



の分離されたペースト987g、及びジエチレングリコールモノエチルエーテル760g、トリス-〔2-(2-ヒドロキシエトキシ)-エチル〕-アミン810g及び塩酸(19.5% HCl)110gを一鍋に5時間50℃で攪拌し、冷却後溶液を濃縮した。染料含量約28% (*Na*に基づく)の溶液約2180gを得た。

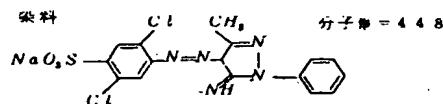
実施例 4

含水率約50%の染料



のペースト 896g をジエチレングリコール 1900g 及びトリス-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)-エチル]-アミン 281g 中で攪拌した。塩酸 (19.5°Be') 105ml を添加し、水を除去しながら混合物を加温した。反応混合物の温度が 180℃ になった時加熱を止めた。混合物を更に 12 時間攪拌し、沈殿した塩化ナトリウムを除去することによって清澄させた。染料含量約 18% (Na 塩に基づく) の溶液を約 2500g 得た。

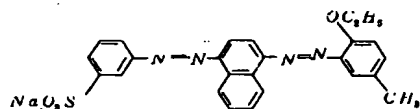
実施例 5



℃で 8 時間後、混合物を冷却し、更に 16 時間攪拌した。清澄後染料含量約 28% (Na 塩に基づく) の溶液約 1590g を得た。

実施例 7

試水約 24 名の染料



分子重=492

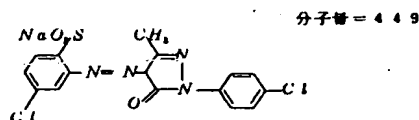
のペースト 650g をジエチレングリコールモノエチルエーテル 950g 及びトリス-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)-エチル]-アミン 281g 中で攪拌した。塩酸 (19.5°Be') 102ml を添加し、実施例 4 の方法に従った。染料含量約 28% (Na 塩に基づく) の溶液を約 1700g 得た。

特開昭52-3627 (5)

448g をジメチルホルムアミド 840g、トリエタノールアミン 150g 及び塩酸 (19.5°Be') 102ml 中で攪拌した。水を除去しながら混合物を加温した。反応混合物の温度が 180℃ になったとき加熱を止めた。混合物を更に 12 時間攪拌し、清澄させた。染料含量約 81% (Na 塩に基づく) の溶液約 1410g を得た。

実施例 6

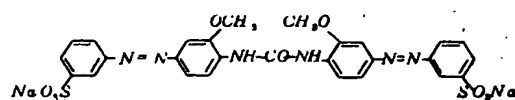
染料



449g をジエチレングリコールモノエチルエーテル 850g 及びトリス-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)-エチル]-アミン 800g 中で攪拌し、(COOH)₂ · 2H₂O 68g を添加した。100

実施例 8

グリコール 160g 及びトリス-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)-エチル]-アミン 250g に、66°Be' のもの 25.1ml に相当する量 44g を攪拌しながら強いジェット流で添加した。この溶液に含水量約 50% の染料



のペースト 500g を混入し、混合物を 80℃ に加熱した。僅かに真空にして混合物から水を除去した。真空及び混合物の温度をゆつくり上げさせ、圧力が 50mmHg 及び残留物の温度が 100℃ になったとき操作を停止した。40℃ に冷却した後沈殿した塩化ナトリウムを除去することによって混合物を清澄させた。得られた溶液は染料含量が約 89% (Na 塩に基づく) であった。これは

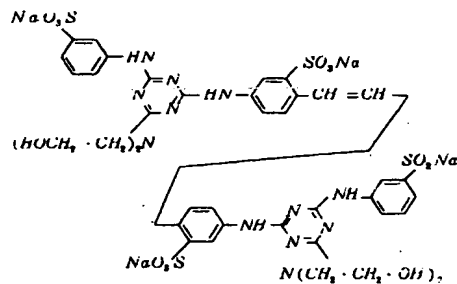
いずれかの割合で水で噴霧することができた。

実施例 9

グリコールの代りにジエチレングリコールを用いる以外実施例 8 に従い身体試験型物を合成した。

実施例 10

トリエタノールアミン 45 g 及び H_2SO_4 2.1 g (6.6% H_2SO_4 1.2 ml) と共に予じめ攪拌したジエチレングリコール 120 g に式



の明色化剤 1.16 g を加え、混合物を 80°C に

特開 52-3627 (6)
加温した。これを冷却し、沈殿した Na_2SO_4 を
分別した。

得られた染料は約 40 倍 (4 ナトリウム塩に基
づく) の明色化剤を含有した。この染料はいずれ
かの割合で水で噴霧することができた。

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

代理人 弁護士 小出 勲 平 吉

5. 添付書類の目録

- | | |
|------------------------|-------|
| 1. 明 細 書 | 1 通 |
| 図面 | 1 通 |
| 2. 委任状及びその訳文 | 各 1 通 |
| 特許法第 17 条第 1 項第 2 号の書類 | 各 1 通 |
| 特許法第 17 条第 1 項第 3 号の書類 | 各 1 通 |
| 3. 優先権証明書及びその訳文 | 各 1 通 |

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

住 所 ドイツ連邦共和国レープエルクーゼン・
氏 名 ノルダーネイストラッセ 11
住 所 ホルフ・エックハルト・プレッツ
氏 名
住 所
氏 名
住 所
氏 名

(2) 特 許 出 願 人

住 所
名 称
(氏名)
代表者
国 籍

(3) 代 理 人

住 所 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 15 号
日 本 自 転 車 会 館
氏 名